

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. Dezember 2001 (27.12.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/99130 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **H01G 9/052**
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/06525
- (22) Internationales Anmeldedatum:
8. Juni 2001 (08.06.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
100 30 387.0 21. Juni 2000 (21.06.2000) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): H.C. STARCK GMBH [DE/DE]; Im Schlecke 78-91, 38642 Goslar (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): REICHERT, Karlheinz [DE/DE]; Am Stadtfeld 43, 38304 Wolfenbüttel (DE). SCHNITTER, Christoph [DE/DE]; Soltgrund 3, 31188 Holle-Sottrum (DE).
- (74) Anwalt: DROPE, Rüdiger; BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, 51368 Leverkusen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 01/99130 A1

(54) Title: CAPACITOR POWDER

(54) Bezeichnung: KONDENSATORPULVER

(57) Abstract: The invention relates to capacitors, which contain vanadium, are based on niobium, and which comprise a BIAS-independent capacitance.

(57) Zusammenfassung: Es werden vanadiumhaltige Kondensatoren auf Basis Niob beschrieben, die eine BIAS-unabhängige Kapazität aufweisen.

Kondensatorpulver

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Pulver zur Herstellung von Elektrolytkondensatoren, speziell ein Pulver zur Herstellung von Anoden für Elektrolytkondensatoren.

In der Literatur sind insbesondere die Erdsäuremetalle Niob und Tantal als Ausgangsmaterialien für die Herstellung derartiger Kondensatoren beschrieben. Die Herstellung der Kondensatoren erfolgt durch Versinterung der feinteiligen Pulver zu Pellets unter Erzeugung einer Struktur mit großer Oberfläche, anodischer Oxidation der Oberfläche dieser Sinterkörper zur Erzeugung einer nicht leitenden Isolierschicht (Dielektrikum) und Aufbringen der Gegenelektrode in Form einer Schicht aus Mangandioxid oder eines leitfähigen Polymeren. Die besondere Eignung der Erdsäuremetallpulver leitet sich aus der großen relativen Dielektrizitätskonstanten der Pentoxide ab.

Technische Bedeutung für die Kondensatorherstellung hat bisher lediglich Tantalpulver erlangt. Dies beruht einerseits auf der reproduzierbaren Herstellbarkeit von feinteiligem Tantalpulver und andererseits darauf, dass die isolierende Oxidschicht aus Tantalpentoxid eine besonders ausgeprägte Stabilität besitzt. Dies beruht möglicherweise darauf, dass das Tantal im Gegensatz zu Niob kein stabiles Suboxid ausbildet.

Im Zuge der rasanten Entwicklung der Mikroelektronik gewinnen allerdings auch zunehmend Nachteile des Tantals an Bedeutung. Tantal zählt zu den seltenen Metallen (Platz 54 in der natürlichen Häufigkeit der Elemente in der Erdkruste mit 2,1 g/t) mit wenigen abbauwürdigen Lagerstätten (nur hard rock mining) und findet sich darüber hinaus in nur sehr geringen Konzentrationen in seinen Erzen. So enthalten die heute typischerweise abgebauten Tantalerze (z.B. in Australien) oft weniger als 0,1 % Ta₂O₅ (ca. 300 ppm Ta).

Niob, welches in der gleichen Gruppe des PSE über dem Tantal steht und diesem in seinem Verhalten sehr ähnlich ist, weist gegenüber diesem eine 10 - 12 mal größere Häufigkeit und günstiger abbaubare Lagerstätten auf (33. Platz in der natürlichen Häufigkeit der Elemente in der Erdkruste mit 24 g/t). Die kommerziell wichtigsten 5 Abbaustätten sind in Brasilien (78 % der Weltreserven), wo das Erz mit über 3 % Nb₂O₅ im Tagebau abgebaut wird. Weitere Abbaustätten liegen in Kanada, Nigeria und Zaire. Dementsprechend sind die Rohstoffpreise für Nioberzkonzentrate deutlich niedriger als für Tantalerzkonzentrate und unterliegen darüber hinaus nicht solch starken Fluktuationen.

10 Des Weiteren gibt es eine natürliche Wachstumsgrenze für die erreichbaren spezifischen Kapazitäten für Tantalpulver. Um bei Ta-Pulver höhere Kapazitäten C zu erreichen, muss die spezifische Oberfläche größer werden ($C = \varepsilon_0 \varepsilon_r * A/d$), was bei einer bestimmten Pulverpartikelgeometrie mit einer Verkleinerung der Partikel einhergeht. Liegt die mittlere Partikelgröße, bei einer anodisch erzeugten Dielektrikumsschicht im Nanometer-Bereich, ebenfalls im Nanometer-Bereich, werden Bereiche des metallischen Sinterkörpers "durchanodisiert", d.h. speziell in dünnen Bereichen wie z.B. Sinterhälsen zwischen zwei Partikeln ist keine metallische Leitfähigkeit mehr vorhanden. Damit werden Teilbereiche der Anode inaktiv.

15 20 Darüberhinaus nimmt die Oxidationsempfindlichkeit von Tantal-Pulvern mit abnehmender Größe der Pulverpartikel und dementsprechender Zunahme der spezifischen Oberfläche stark zu.

Aus diesen Gründen und aufgrund der deutlich höheren Dielektrizitätskonstanten des Niobs ($\varepsilon_r \sim 42$) im Vergleich zu Tantal ($\varepsilon_r \sim 27$) war es das Ziel vieler Forscher 25 Niobkondensatoren zu entwickeln. Der Einsatz von Niobkondensatoren ist jedoch bisher dem Bereich niedriger spezifischer Kapazitäten mit kleiner spezifischer Oberfläche und geringerer Qualität vorbehalten geblieben.

Ein Grund dafür ist, dass reines Niob zwei Nachteile im Vergleich zu Tantal im Hinblick auf Kondensatoranwendungen hat. Zum einen ist die Tendenz des anodisch 30 erzeugten Oxidfilms zur Feldkristallisation stärker ausgeprägt als beim Tantal. Die

- 3 -

radiale Wachstumsrate von kristallinen Flächen ist nämlich 1000 mal größer als beim Tantal unter den selben Bedingungen der Anodisation (N. F. Jackson, J. C. Hendy, *Electrocomponent Science & Techn.* 1974, 1, 27-37), was jedoch größtenteils durch Anodisierung bei tieferer Temperatur unterdrückt werden kann (Y. Pozdeev: „Comparison of tantalum and niobium solid electrolytic capacitors“ TIC 1997; Filme müssen amorph sein, kristalline Gebiete im Film weisen eine erhöhte Leitfähigkeit auf). Der andere Nachteil betrifft die größere Empfindlichkeit anodisch erzeugter Nb₂O₅-Filme gegenüber Wärmebehandlungen.

Ein Schritt in der Herstellung von Fest-Elektrolytkondensatoren ist das Aufbringen des halbleitenden Kathodenmaterials MnO₂. Dies geschieht durch Tauchen der Anodenkörper in Mangannitrat-Lösungen zur Erzeugung einer dünnen MnNO₃-Schicht, welche anschließend thermisch zu MnO₂ zersetzt wird. Hierbei wird das System Ta-Ta₂O₅ Temperaturen zwischen 250 bis 450°C für 10 bis 30 Minuten ausgesetzt. Diese Wärmebehandlung kann jedoch einen Anstieg in der Frequenz-, Temperatur- und BIAS-Abhängigkeit der Kapazität führen. Als Ursache hierfür wird angesehen, dass bei Temperaturen von über 300°C das Tantalsubstrat Sauerstoffatome aus der anodisch erzeugten Tantaloxidschicht abziehen kann, was zu einem exponentiellen Gradienten von Sauerstofffehlstellen im Oxidfilm führt. Diese Fehlstellen bewirken einen Übergang im Leitungsverhalten des Oxidfilms vom Dielektrikum zu einem n-Halbleiter bzw., wenn die Fehlstellen in ausreichend hoher Konzentration vorliegen, zu einem Leiter. Dies ist schematisch in Bild 1 gezeigt. Die kritische Leitfähigkeit σ_0 trennt den isolierenden vom leitenden Teil des Oxidfilms. Wenn die Temperatur erhöht wird, verbreitert sich die halbleitende Schicht im Oxidfilm und die effektive isolierende Schicht wird dünner. Dies verursacht, unabhängig von der Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Konstante, einen Anstieg der Kapazität. In einem solchen Fall bewirkt das Anlegen einer anodischen BIAS-Spannung, dass die Elektronen aus den Fehlstellen in das Tantalmetall übertreten. Dadurch bildet sich eine elektrische Doppelschicht aus, die metallseitig von Elektronen an der Grenzfläche und auf der Halbleiterseite von der positiven Raumladung in einer an Ladungsträgern verarmten Grenzschicht bestimmt wird (Schottky-Mott-Barriere). Das bewirkt eine Erhöhung der Steigung des

- 4 -

Leitfähigkeitsgradienten und eine Zunahme der effektiven Dicke des Dielektrikums, was jedoch nach $C = \epsilon_0 \epsilon_r * A/d$ mit einer Abnahme der Kapazität einhergeht.

Während anodisch erzeugte Oxidfilme auf Tantal dielektrisch sind und erst bei erhöhten Temperaturen halbleitende Bereiche aufweisen, verhalten sich anodisch erzeugte Oxidfilme auf Niob bereits bei Raumtemperatur wie n-Halbleiter (A.D. Modestov, A. D. Dadydov, *J. Electroanalytical Chem.* 1999, 460, pp 214-225) und weisen an der Grenzfläche Nb₂O₅/Elektrolyt eine Schottky- Barriere auf (K. E. Heusler, M. Schulze, *Electrochim. Acta* 1975, 20, p 237; F. Di Quarto, S. Piazza, C. Sunseri, *J. Electroanalytical Chem.* 1990, 35, p. 99). Die Ursache dafür könnte sein, dass Niob im Gegensatz zum Tantal verschiedene stabile Suboxide bildet. So ist aus der Literatur bekannt, dass bei Oxidfilmen auf Niob nur die äußere Schicht aus Nb₂O_{5-x} besteht (M. Grundner, J. Halbritter, *J. Appl. Phys.* 1980, 51(1), pp 397-405), welches darüber hinaus nicht ganz stöchiometrisch zusammengesetzt ist und einen Sauerstoffunderschuss x aufweist. Zwischen der Nb₂O_{5-x} Schicht und dem Niobmetallsubstrat befindet sich eine Schicht aus NbO, da dieses die im Kontakt mit dem sauerstoffgesättigten Niobmetall thermodynamisch stabile Phase ist, und nicht wie beim Tantal das Pentoxid (K. E. Heusler, P. Schlüter, *Werkstoffe & Korrosion* 1969, 20(3), pp 195-199).

Der Sauerstoffgehalt der Oberflächenpassivschicht beim Niob beträgt ca. 3500 bis 4500 ppm pro m² spezifische Oberfläche. Bei der Sinterung von Nb-Anoden diffundiert der Sauerstoff der Oberflächenpassivschicht in das Innere des Metalls und verteilt sich dort gleichmäßig. Dabei nimmt auch die Dicke der NbO-Schicht proportional zur Oberfläche des eingesetzten Pulvers zu, was sich durch Röntgenbeugung an gesinterten Niobanoden sehr gut verfolgen lässt. Dies führt im Extremfall bei sehr hohen spez. Oberflächen und somit sehr hohen Sauerstoffgehalten des Pulvers dazu, dass der Anodenkörper nach der Sinterung hauptsächlich aus NbO und nicht mehr aus Niobmetall besteht. Diese Sauerstoffzunahme macht sich jedoch im Gegensatz zu Tantal nicht in einem signifikanten Anstieg des Reststroms von Anoden aus solchen Pulvern bemerkbar.

- 5 -

Ein weiterer Punkt ist, dass die als Festelektrolyt wirkende MnO_2 -Kathode als Sauerstoffdonor agiert und den Sauerstoffdefizit in der Nb_2O_{5-x} -Schicht ausgleichen kann. Dies ist jedoch kein monotoner Prozess da dabei in Nachbarschaft zur MnO_2/Nb_2O_5 -Grenzfläche niedere, nichtleitende Manganoxidphasen (Mn_2O_3 , 5 Mn_3O_4 , MnO) entstehen, die die weitere Sauerstoffdiffusion von der MnO_2 -Kathode zur halbleitenden Nb_2O_{5-x} -Schicht unterbinden. Dies führt dann zu einem Anstieg der Fehlstellen x, einem beschleunigten Anstieg des Reststroms und schließlich zum Ausfall des Kondensators (Y. Pozdeev on CARTS-EUROPE '97: 11th European Passive Components Symposium). Aus diesem Grund sollten Niobkondensatoren 10 eine deutlich niedrigere Lebensdauer als Tantalkondensatoren besitzen.

Dieses halbleitende Verhalten der anodisch erzeugten Sperrsicht auf Niob hat zur Folge, dass man zur Messung korrekter Kapazitätswerte von Niob-Anoden, die später auch im fertigen Kondensator erreicht werden, an diese eine positive BIAS Spannung anlegen muss, da ansonsten eine aussagekräftige Messung nicht möglich 15 ist und viel zu hohe Werte vorgetäuscht werden.

Durch Vergleichsmessungen der Kapazität von Anoden aus Niobmetall bzw. Niob(II)oxid und auch Niob/Tantallegierungen (90:10, 80:20, 70:30) und den daraus hergestellten Kondensatoren wurde festgestellt, dass eine anodisch angelegte BIAS- 20 Spannung von $\geq 1,5$ V notwendig ist, um korrekte Kapazitätswerte für die Anoden zu messen, die man auch später im fertigen Kondensator wiederfindet und dass ohne angelegte BIAS-Spannung gemessene Kapazitäten von solchen Anoden um den Faktor 3 bis 4 höher liegen als solche, welche mit mindestens 1,5 V BIAS-Spannung 25 gemessen wurden, also falsche Werte vorgetäuscht werden. Demzufolge ergeben sich auch für den spezifischen Reststrom bei Bezug auf Kapazitäten, welche ohne BIAS gemessen wurden, Werte, die um den Faktor 3 bis 4 niedriger liegen, als der tatsächliche spezifische Reststrom.

30 Eine sehr wichtige Kenngröße für die Eignung eines Pulvers als Kondensatormaterial ist seine chemische Reinheit, denn sowohl metallische als auch nicht-metallische

Verunreinigungen können zu Fehlern im bzw. zu einer geringeren Stabilität der dielektrischen Schicht führen. Als kritisch für den Reststrom von Tantal-Anoden sind dabei besonders die Elemente Na, K, Fe, Cr, Ni und C anzusehen. Durch die kontinuierliche Verbesserung der Ta-Pulver bewegen sich diese Verunreinigungen heute bei
5 den durch Natrium-Reduktion von K_2TaF_7 hergestellten Pulvern in der Nähe der Nachweisgrenze.

Der entsprechende Prozess über K_2NbF_7 steht dagegen für die Produktion von hochreinen Niobpulvern nicht zur Verfügung, da wegen der hohen Aggresivität der
10 entsprechenden Heptafluoronioabtsalze das Retortenmaterial teilweise aufgelöst wird und die so erhaltenen Niobpulver stark mit Fe, Cr, Ni usw. verunreinigt sind. Für die Herstellung hochkapazitiver Nb-Kondensatoren sind ferner sogenannte EB-Pulver, die durch Verspröden eines mittels Elektronenstrahl erschmolzenen Niob-Ingots mit Wasserstoff, Aufmahlung und anschließender Dehydrierung hergestellt sind,
15 ungeeignet. Wird die oben beschriebene Aufmahlung im Attritor unter z. B. Alkoholen durchgeführt, erhält man Niob-Flakes, die jedoch meist einen sehr hohen Grad an metallischen Verunreinigungen wie Fe, Cr, Ni und C aufweisen, welche beim Mahlvorgang durch mechanisches Legieren im Niobpulver eingeschlossen werden und sich später nicht mehr mit Mineralsäuren auswaschen lassen.

20 Sehr rein sind jedoch die Niobpulver, welche nach veröffentlichten Vorschlägen der Anmelderin gemäß DE 19831280 A1 bzw. WO 00/67936 durch zweistufige Reduktion von Niobpentoxid mit Wasserstoff bzw. gasförmigen Magnesium erhalten werden. Diese enthalten z.B. metallische Verunreinigungen wie Fe, Cr, Ni, Al, Na, K
25 in Mengen <25 ppm.

Neben der chemischen Reinheit, welche für die elektrischen Eigenschaften entscheidend sind, muss ein Kondensatorpulver auch einige Anforderungen an physikalische Eigenschaften erfüllen. So muss es z.B. eine gewisse Fließfähigkeit besitzen, damit es mit den vollautomatischen Anodenpressen der Kondensatorhersteller
30 verarbeitet werden kann. Weiter ist eine gewisse Grünfestigkeit der gepressten

Anodenkörper notwendig, damit diese nicht sofort wieder auseinanderfallen, und eine ausreichend hohe Porenverteilung, um ein vollständiges Imprägnieren mit Mangannitrat zu gewährleisten.

5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die oben beschriebenen Nachteile der bekannten Kondensatoren auf Basis Niob zu überwinden. Insbesondere ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, das isolierende Verhalten und die thermische Stabilität der Niobpentoxid-Sperrschicht von Kondensatoren auf Basis Niob derart zu verbessern, dass höhere Lebensdauern verbunden mit höheren Kapazitäten und 10 niedrigeren Restströmen von solchen Kondensatoren erreicht werden können.

Es wurde nun gefunden, dass derartige Kondensatoren auf Basis Niob durch Legierung/Dotierung zumindest der Sperrschicht mit Vanadium deutlich verbesserte Eigenschaften des anodisch erzeugten Oxidfilms zeigen. Insbesondere wurde mit 15 Hilfe von Impedanzspektroskopischen Messungen und Auswertung von Schottky-Mott-Diagrammen gefunden, dass die Fehlstellen-konzentration in anodisch erzeugten Oxidschichten solcher Kondensator-Anoden deutlich herabgesetzt und ähnlich niedrig wie in entsprechenden Ta_2O_5 -Schichten ist. Ferner liegen erste Anzeichen für eine mit Tantanoden vergleichbare Langzeitstabilität vor, die mit herkömmlichen 20 Kondensatoren auf Basis Niob nicht erreicht werden können.

Gegenstand der Erfindung sind demgemäß Kondensatoren mit einer Anode auf Basis Niob und einer Sperrschicht auf Basis Niobpentoxid, wobei zumindest die Sperrschicht einen Gehalt an Vanadium aufweist.

25 Kondensatoren auf Basis Niob im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Kondensatoren, die eine Anode aus versinterten feinteiligen Pulvern auf Basis Niob ausweisen, wobei "auf Basis Niob" elektrisch leitfähige Verbindungen und Legierungen, deren Hauptkomponente Niob ist, sowie Niob-Metall umfasst. Geeignete Verbindungen sind z.B. Nioboxide NbO_x mit $x = 0$ bis 2, Niobnitrid, oder Nioboxynitride. 30

Geeignete Nioblegierungen sind insbesondere Nb/Ta-Legierungen mit einem Niobgehalt von mindestens 50 Gew.-%.

Erfnungsgemäß bevorzugt sind Niob-Metall (mit einem herstellungsbedingten Sauerstoffgehalt von 3000 - 4500 ppm pro m² spezifische Oberfläche) und NbO_x mit 5 x = 0,8 bis 1,2.

Weiter bevorzugte Kondensatoren auf Basis Niob weisen einen Niob-Kern, eine Niobsuboxid-Zwischenschicht und ein Niobpentoxid-Dielektrikum auf.

10 Vorzugsweise beträgt der Vanadiumgehalt derartiger Kondensatoren auf Basis Niob 10 bis 100 000 ppm (Masse) bezogen auf Niob und gegebenenfalls Tantal. Insbesondere bevorzugt beträgt der Gehalt an Vanadium 200 bis 20 000 ppm.

15 Die erfungsgemäßen Kondensator-Anoden auf Basis von Vanadium-haltigem Niob zeichnen sich durch eine im Wesentlichen Bias-unabhängige Kapazität aus, d.h. einer anodisch geschalteten Gleichspannung, der die Wechselspannung zur Messung der Kapazität überlagert wird. Gegenstand der Erfundung sind ferner Kondensatoranoden auf Basis Niob, die Vanadium enthalten. Vorzugsweise enthalten die Anoden 10 bis 100 000 ppm Vanadium, bezogen auf Niob und 20 gegebenenfalls Tantal. Besonders bevorzugt liegt der Vanadium Gehalt zwischen 200 und 20 000 ppm.

25 Gegenstand der Erfundung sind ferner Pulver auf Basis Niob, die 10 bis 100 000 ppm, vorzugsweise mehr als 200 ppm, insbesondere bevorzugt 500 bis 20 000 ppm, Vanadium, bezogen auf Niob und gegebenenfalls Tantal enthalten.

Weiter bevorzugt weisen die Pulver auf Basis Niob Verunreinigungsgehalte an Fe, Cr, Ni, Al, Na und K in Mengen von weniger als jeweils 25 ppm, besonders 30 bevorzugt in der Summe von weniger als 100 ppm auf.

- Gegenstand der Erfindung ist auch ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen mit Vanadium dotierten/legierten Pulver auf Basis Niob. Dieses besteht darin, dass Vanadium, ein Vanadiumoxid oder eine Vanadiumverbindung, welche zu Vanadiumoxiden hydrolysiert oder thermisch zersetzt werden kann, in fester oder gelöster Form im entsprechenden Verhältnis mit Nb-, Nb₂O₅-, NbO₂- oder Nioboxidhydrat Nb₂O₅ * x H₂O-Pulver gemischt wird, die Mischung gegebenenfalls nach Trocknung calziniert wird und das Mischoxid dann zum Suboxid oder Metall reduziert und gegebenenfalls nitridiert wird.
- 5
- 10 Als Vanadiumverbindungen eignen sich alle Vanadiumoxide wie V₂O₅, VO₂, V₂O₃ und VO, wobei V₂O₅ besonders bevorzugt ist. Des Weiteren eignen sich alle Vanadiumverbindungen, welche zu Oxiden hydrolysiert oder thermisch zersetzt werden können, wie z. B. Ammoniummetavanadat, Vanadium(IV)oxidacetyl-acetonat, Vanadium(IV)oxidsulfat Pentahydrat, Vanadiumhalogenide usw.
- 15 Besonders bevorzugt ist Ammoniummetavanadat.
- Als Niob-Komponente werden bevorzugt feinteilige Pulver von Nb₂O₅, insbesondere bevorzugt Nioboxidhydrat Nb₂O₅ * x H₂O, eingesetzt.
- 20 Als Niobpulver eignen sich besonders hochporöse Pulver, die nach veröffentlichten Vorschlägen der Anmelderin gemäß US 6,171,363 B1, DE 19831280 A1, DE 19847012 A1 und WO 00/67936 durch Reduktion von Niobpentoxid in flüssigem oder gasförmigen Magnesium, gegebenenfalls nach vorheriger Reduktion zum Suboxid mittels Wasserstoff erhalten wurden. Derartige Niob-Metallpulver werden mit extrem geringen Gehalten an für Kondensatoranwendungen schädlichen Verunreinigungen erhalten.
- 25
- 30 Erfolgt die Calcination mit Vanadiumoxiden unter Einsatz von Nb₂O₅ oder-Nb₂O₅ * x H₂O, kann die Reduktion zur Herstellung von Vanadium-haltigen NbO₂ durch Erhitzen in Wasserstoffatmosphäre auf 950 bis 1 500°C erfolgen.

- 10 -

- Die Reduktion von Vanadium-haltigem NbO_2 oder Nb_2O_5 zum Vanadium-haltigen Nb-Metallpulver erfolgt vorzugsweise gemäß DE 19 831 280 A1, DE 19 847 012 A1 oder PCT/US 99/09 772. Bevorzugt ist die Reduktion mittels Magnesiumdampf unter Schutzgas-Atmosphäre im Festbett. Besonders bevorzugt erfolgt die Reduktion im
5 Wirbelbett mit Argon als Trägergas, wobei das Trägergas vor der Einleitung in den Wirbelbettreaktor über eine Magnesiumschmelze bei einer Temperatur nahe der Siedetemperatur des Magnesiums geleitet wird.
- Die Reduktion des Calcinationsproduktes aus Nb_2O_5 oder $\text{Nb}_2\text{O}_5 * x \text{ H}_2\text{O}$ und
10 Vanadiumoxid oder V-haltigem NbO_2 zum Vanadium-haltigen NbO kann ferner vorteilhaft durch Vermischen des Vanadium-haltigen NbO_2 - bzw. Nb_2O_5 -Pulver mit (vorzugsweise ebenfalls Vanadium-haltigem) Nb-Metallpulver und anschließendem Erhitzen im Wasserstoffstrom oder im Vakuum auf Temperaturen zwischen 950 - 1600 °C erfolgen.
15 Zur Herstellung nitrierter oder oxynitrierter Vanadium-haltiger Pulver auf Basis Niob wird das Vanadium-haltige Niob-Metallpulver oder NbO_x -Pulver, vorzugsweise mit $x = 0,1 \dots 0,5$, in Stickstoff-haltiger Atmosphäre auf bis zu 1 000°C erhitzt.
20 Die erfindungsgemäßen Kondensatorpulver auf Basis Niob weisen vorzugsweise Primärteilchengrößen von 300 bis 1 500 nm, besonders bevorzugt 400 bis 600 nm, auf. Die Pulver werden vorzugsweise in Form von Agglomeraten mit Teilchengrößen von 40 bis 400 µm eingesetzt. Zur Einstellung der Agglomeratgröße kann eine des-
25 oxidierende Agglomeration durch Erhitzen auf 800 bis 1 000°C in Gegenwart einer geringen Menge Magnesium und anschließende Mahlung durch ein Sieb mit einer Maschenweite von 250 bis 400 µm in an sich bekannter Weise durchgeführt werden.
30 Die Weiterverarbeitung zu Kondensatoranoden erfolgt durch Pressen und Sintern bei 1050 bis 1 350°C bis zu einer Sinterdichte von 50 bis 70 % Raumerfüllung.

- 11 -

Die Weiterverarbeitung der Anoden zu Kondensatoren erfolgt durch "Anodisieren", d.h. elektrochemische Erzeugung der Pentoxidschicht in einem Elektrolyten, wie verdünnte Phosphorsäure, bis zu der gewünschten Anodisierspannung, der 1,5- bis 4-fachen Spannung der gewünschten Arbeitsspannung des Kondensators.

- 12 -

Test-Bedingungen

Die Herstellung, Formierung und Messung der in den folgenden Beispielen beschriebenen Anoden erfolgte nach den folgenden Parametern, wenn nicht ausdrücklich in den Beispielen anders beschrieben.

5

Anodenherstellung:

Gewicht ohne Draht:	0,072 g
Durchmesser:	3,00 mm
10 Länge:	3,25 mm
Pressdichte:	3,14 g/cm ³

10

Anoden-Sinterung:

1 250°C	20 Minuten
15 1 450°C	20 Minuten
1 600°C	20 Minuten

15

Anodisierung:

Formierspannung:	40 V bzw. 60 V (s. Beispiele)
20 Formierstrom:	100 mA/g
Ausformierzeit:	2 h bzw. 4 h (s. Beispiele)
Elektrolyt:	0,1 % H ₃ PO ₄ (Leitfähigkeit 25°C: 2,5 mS/cm)
Temperatur:	80°C

25

Messung der Kapazität:

Elektrolyt:	18 % H ₂ SO ₄
Temperatur:	23°C
Frequenz:	120 Hz
BIAS:	1,5 V (soweit angegeben)

- 13 -

Messung des Reststroms:

Elektrolyt: 18 % H₂SO₄

Temperatur: 23°C

Ladezeit: 2 Minuten

5 Spannung: 70 % der Formierspannung (28 bzw. 42 V)

Beispiel 1

5 Eine Niob-Vanadium-Legierung mit 0,894 % Vanadium wurde folgendermaßen hergestellt: Es wurden 897,9 g Nioboxid-Hydrat $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (Nb_2O_5 -Gehalt 63,09 %) mit 9,2 g Ammoniummetavanadat NH_4VO_3 gelöst in 1 000 ml H_2O innig vermischt, anschließend für 24 h bei 110°C getrocknet und dann für 3,5 h bei 950°C calciniert. Das $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ wies eine Primärteilchengröße von ca. 600 nm auf. Das
10 so hergestellte Mischoxid wurde anschließend in Molybdänschiffchen gefüllt und 4 h unter langsam strömender Wasserstoffatmosphäre bei 1 450°C gehalten. Das so erhaltene Suboxid hatte die Zusammensetzung NbO_2 (Röntgenbeugung) und enthielt 0,716 % Vanadium. Das Produkt wurde anschließend auf einen feinmaschigen Rost gegeben, unter dem ein Tiegel angeordnet war, der Magnesium in 1,1-fach stöchiometrischer Menge bezogen auf den Sauerstoffgehalt des Suboxids enthielt und unter
15 Argon für 6 h auf 1 000°C erhitzt. Dabei verdampfte das Magnesium und reagierte mit dem darüberliegenden Suboxid. Nach Abkühlen des Ofens auf Raumtemperatur wurde zur Passivierung der Metallocberfläche langsam Luft zugeführt. Das Reduktionsgut wurde anschließend mit Schwefelsäure gewaschen und danach mit VE-
20 Wasser neutralgewaschen und getrocknet.

Die Analyse des Niob-Pulvers ergab einen Gehalt an:

V von 8 940 ppm

O von 15 000 ppm (3 289 ppm/m²)

25 N von 342 ppm

Mg von 190 ppm

C von 33 ppm

Fe, Cr, Ni, Al, Ta jeweils < 20 ppm

Die spezifische Oberfläche des Pulvers nach BET betrug 4,56 m²/g. In der Röntgenbeugung waren nur leicht zu kleineren Winkeln verschobene Reflexe für Niob zu erkennen, was auf eine feste Lösung von Vanadium in Niob hinweist.
30

Aus diesem Nb-V-Legierungspulver (Pulver A) und aus einem nach veröffentlichten Vorschlägen der Anmelderin gemäß DE 19831280 A1 hergestelltem Niobpulver (Pulver B, Vergleichsmuster) mit folgenden Gehalten:

- 5 V von < 1 ppm
- O von 16 000 ppm (3 883 ppm/m²)
- N von 180 ppm
- Mg von 300 ppm
- Σ (Fe, Cr, Ni) < 15 ppm
- 10 C 14 ppm
- und einer spezifischen Oberfläche nach BET von 4.32 m²/g wurden Anoden hergestellt bei 1150 °C gesintert und auf 40 V formiert. An einigen Anoden wurde vor der Formierung die spezifische Oberfläche nach BET (Quantasorb) zu 0.83 + 0,2 m²/g bestimmt.
- 15 Die Tabellen 1 und 2 zeigen die Messung der spezifischen Kapazitäten für Anoden aus beiden Pulvern in unterschiedlichen Elektrolyten bei verschiedenen BIAS-Spannungen:

20 **Tabelle 1**

Messung in 18% H₂SO₄

Elektrolyt	Pulver A			Pulver B		
	0 V	2 V	4 V	0 V	2 V	4 V
BIAS	0 V	2 V	4 V	0 V	2 V	4 V
gem. Kapazität µF	241	241	241	881	238	235
spez. Kapazität µFV/g	133889	133889	133889	489444	132222	130556
gem. Reststrom µA	2.97			3.04		
spez. Reststrom nA/µFV	0.31	0.31	0.31	0.09	0.32	0.32

Tabelle 2

Messung in 10% H₃PO₄

Elektrolyt	Pulver A			Pulver B		
	0 V	2 V	4 V	0 V	2 V	4 V
BIAS	0 V	2 V	4 V	0 V	2 V	4 V
gem. Kapazität µF	159	159	159	559	151	149
spez. Kapazität µFV/g	88333	88333	88333	310556	83889	82778
gem. Reststrom µA	2.72			2.81		
spez. Reststrom nA/µFV	0.43	0.43	0.43	0.13	0.47	0.47

5 Beispiel 2

Eine Niob-Tantal-Vanadium-Legierung mit 1,26 % Vanadium wurde folgendermaßen hergestellt: Es wurden 1104.3 g Nioboxid-Hydrat Nb₂O₅ * x H₂O (Nb₂O₅-Gehalt 67.1 %) mit 322.7 g Tantaloxid-Hydrat Ta₂O₅ * x H₂O (Ta₂O₅-Gehalt 75.4 %) und 28.93 g Ammoniummetavanadat NH₄VO₃ innig vermischt, anschließend für 10 24 h bei 110°C getrocknet und dann für 12 h bei 1150°C calciniert. Das so hergestellte Mischoxid wurde anschließend in Molybdänschiffchen gefüllt und 6 h unter langsam strömender Wasserstoffatmosphäre bei 1 500°C gehalten. Das so erhaltene Suboxid hatte die Zusammensetzung NbO₂ (Röntgenbeugung zeigt nur zu kleineren Winkeln verschobene Reflexe für NbO₂) und enthielt 21.13% Tantal und 1.05 % Vanadium. Das Produkt wurde anschließend auf einen feinmaschigen Rost gegeben, unter dem ein Tiegel angeordnet war, der Magnesium in 1,2-fach stöchiometrischer Menge bezogen auf den Sauerstoffgehalt des Suboxids enthielt und unter Argon für 15 4 h auf 1 050°C erhitzt. Dabei verdampfte das Magnesium und reagierte mit dem darüberliegenden Suboxid. Nach Abkühlen des Ofens auf Raumtemperatur wurde zur Passivierung der Metalloberfläche langsam Luft zugeführt. Das Reduktionsgut wurde anschließend mit Schwefelsäure gewaschen und danach mit VE-Wasser neutralgewaschen und getrocknet.

- 17 -

Die Analyse des Nb/Ta/V-Legierung-Pulvers ergab einen Gehalt an:

Ta von 24.33%

V von 12600 ppm

O von 12 325 ppm (3322 ppm/m^2)

5 N von 92 ppm

Mg von 45 ppm

C von 24 ppm

Fe, Cr, Ni, Al jeweils < 20 ppm

Die spezifische Oberfläche des Pulvers nach BET betrug $3,71 \text{ m}^2/\text{g}$. In der Röntgenbeugung waren nur leicht zu kleineren Winkeln verschobene Reflexe für Niob zu erkennen, was auf eine feste Lösung von Tantal und Vanadium in Niob hinweist.

Aus diesem Nb-Ta-V-Legierungspulver (Pulver A) und aus einem analog, jedoch ohne Zusatz von Ammoniummetavanadat, hergestelltem Niob-Tantal-Legierungs-
15 pulver (Pulver B, Vergleichsmuster) mit folgenden Gehalten:

Ta von 22.14%

V < 1 ppm

O von 13 120 ppm (3390 ppm/m^2)

N von 112 ppm

20 Mg von 67 ppm

$\Sigma (\text{Fe, Cr, Ni}) < 15 \text{ ppm}$

C 41 ppm

und einer spezifischen Oberfläche nach BET von $3.87 \text{ m}^2/\text{g}$ wurden Anoden hergestellt bei 1200°C gesintert und auf 40 V formiert. An einigen Anoden wurde
25 vor der Formierung die spezifische Oberfläche nach BET (Quantasorb) zu $0.91 + 0,4 \text{ m}^2/\text{g}$ bestimmt.

Die Tabellen 3 und 4 zeigen die Messung der spezifischen Kapazitäten für Anoden aus beiden Pulvern in unterschiedlichen Elektrolyten bei verschiedenen BIAS-Spannungen:

Tabelle 3Messung in 18% H₂SO₄

Elektrolyt	Pulver A			Pulver B		
	0 V	2 V	4 V	0 V	2 V	4 V
BIAS	0 V	2 V	4 V	0 V	2 V	4 V
gem. Kapazität µF	379	379	379	1319	372	367
spez. Kapazität µFV/g	210556	210556	210556	732778	206667	203889
gem. Reststrom µA	7.0			8.4		
spez. Reststrom nA/µFV	0.46	0.46	0.46	0.16	0.56	0.57

5

Tabelle 4Messung in 10% H₃PO₄

Elektrolyt	Pulver A			Pulver B		
	0 V	2 V	4 V	0 V	2 V	4 V
BIAS	0 V	2 V	4 V	0 V	2 V	4 V
gem. Kapazität µF	237	237	237	859	231	227
spez. Kapazität µFV/g	131667	131667	131667	477222	128333	126111
gem. Reststrom µA	6.2			6.5		
spez. Reststrom nA/µFV	0.65	0.65	0.65	0.19	0.70	0.72

Beispiel 3

10

Ein mit Vanadium dotiertes Niob(II)oxid (Pulver A) wurde folgendermaßen hergestellt: Es wurden 657,3 g eines gemäß Beispiel 1 hergestellten Niob-Vanadium-Legierungspulvers mit folgender Reinheit und physikalischen Eigenschaften:

15

V von 6047 ppm

15

O von 14 500 ppm

Mg von 380 ppm

C von 44 ppm

 Σ (Fe, Cr, Ni, Al, Ta) < 25 ppm

N von 79 ppm

- 19 -

spez. Oberfläche nach BET 4,34 m²/g, Schüttgewicht nach Scott 14,3 g/inch³, Fließfähigkeit nach Hall Flow 22 s, Teilchengrößenbestimmung nach Mastersizer D10 = 65,1, D50 = 170,7, D90 = 292,7 µm

mit 566,5 g Niobpentoxid Nb₂O₅ < 45 µm mit folgenden Gehalten:

5 Σ (Al, As, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Si, Sn, Ta, Ti, W,

V, Zr) < 25 ppm

C < 10 ppm

S < 10 ppm

innig vermischt und in ein Molybdänschiffchen gegeben. Dieses wurde anschließend

10 unter schwach strömenden Wasserstoff für 6 h auf 1250°C erhitzt. Das entstandene Produkt (Probe A) hatte die Zusammensetzung NbO und zeigte folgende Gehalte und physikalische Eigenschaften:

V von 3110 ppm

O von 14,71 %

15 Mg von 90 ppm

C von 14 ppm

Σ (Fe, Cr, Ni, Al, Ta) < 15 ppm

N von 45 ppm

spez. Oberfläche nach BET 2,31 m²/g, Schüttgewicht nach Scott 13,9 g/inch³,

20 Fließfähigkeit nach Hall Flow 29 s, Teilchengrößenbestimmung nach Mastersizer D10 = 22,3, D50 = 123,4, D90 = 212,7 µm.

Analog wurde aus einem nach veröffentlichten Vorschlägen der Anmelderin gemäß DE 19831280 A1 hergestelltem Niobpulver mit folgenden Gehalten und physikalischen Eigenschaften:

25 V < 1 ppm

O von 13200 ppm

Mg von 386 ppm

C von 47 ppm

Σ (Fe, Cr, Ni, Al, Ta) < 25 ppm

30 N von 84 ppm

- 20 -

spez. Oberfläche nach BET 4,01 m²/g, Schüttgewicht nach Scott 13,6 g/inch³, Fließfähigkeit nach Hall Flow 30 s, Teilchengrößenbestimmung nach Mastersizer D10 = 44,7, D50 = 156,2, D90 = 283,9 µm.

und einem Niobpentoxid Nb₂O₅ < 45 µm mit folgenden Gehalten:

5 Σ (Al, As, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Si, Sn, Ta, Ti, W, V, Zr) < 25 ppm

C < 10 ppm

S < 10 ppm

ein undotiertes Niob(II)oxid NbO (Pulver B) mit folgender Reinheit und
10 physikalischen Eigenschaften:

V < 1 ppm

O von 14,62 %

Mg von 54 ppm

C von 14 ppm

15 Σ (Fe, Cr, Ni, Al, Ta) < 20 ppm

N von 56 ppm

spez. Oberfläche nach BET 2,47 m²/g, Schüttgewicht nach Scott 13,6 g/inch³, Fließfähigkeit nach Hall Flow 30 s, Teilchengrößenbestimmung nach Mastersizer D10 = 27,7, D50 = 131,9, D90 = 221,1 µm

20 als Vergleichsmuster hergestellt.

Aus beiden Pulvern wurden Anoden gepresst, bei 1 350°C für 20 Minuten gesintert und auf 40 V formiert. Tabelle 5 zeigt die Messung der spezifischen Kapazitäten für Anoden aus beiden Pulvern in 18% H₂SO₄ bei verschiedenen BIAS-Spannungen:

Elektrolyt	Pulver A			Pulver B		
	0 V	2 V	4 V	0 V	2 V	4 V
BIAS	346	346	346	1261	349	341
gem. Kapazität µF						
spez. Kapazität µFV/g	192222	192222	192222	700556	193889	189444
gem. Reststrom µA	1.1			1.3		
spez. Reststrom nA/µFV	0.08	0.08	0.08	0.03	0.09	0.10

Beispiel 4

Entsprechend Beispiel 1 wurden Niobpulver mit unterschiedlichen Vanadiumgehalten hergestellt (s. Tabelle unten, Pulver 2 bis 6). Aus diesen Pulvern und aus einem gemäß DE 198 31 280 A1 hergestellten Niobpulver (s. Tabelle unten, Pulver 1) wurden Anoden hergestellt, bei 1 150°C gesintert und anschließend auf 40 V formiert.

Untenstehende Tabelle zeigt die Ergebnisse der Kapazitätsmessungen für Anoden aus allen sechs Pulvern, welche ohne und mit 2,0 V angelegter BIAS-Spannung durchgeführt wurden.

	1	2	3	4	5	6
O ppm	13800	12000	15100	14800	15300	13200
N ppm	<300	<300	<300	<300	<300	<300
H ppm	225	189	315	237	262	201
C ppm	36	25	29	35	28	31
Σ (Fe, Cr, Ni)	9	7	9	6	8	8
Mg ppm	135	195	94	130	160	155
V ppm	<1	77	298	371	644	942
BET-Oberfläche m ² /g	4,01	3,39	4,36	4,11	4,21	3,53
gem. Kapazität µF ohne Bias	680	400	214	206	209	198
gem. Kapazität µF mit Bias	214	194	205	200	207	198
spez. Kapazität µFV/g	119450	107780	113890	111100	115000	110000
gem. Reststrom µA	4,4	4,2	4,3	4,7	4,1	4,0
spez. Reststrom µA/g	62	58	61	65	57	56

Patentansprüche

1. Kondensator mit einer Anode auf Basis Niob mit BIAS-unabhängiger Kapazität.
5
2. Kondensator nach Anspruch 1 mit einer Anode auf Basis Niob und einer Sperrsicht auf Basis Niobpentoxid, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Vanadium zumindest in der Sperrsicht.
- 10 3. Kondensator nach Anspruch 2, mit einem Vanadiumgehalt von 10 bis 100 000 ppm.
4. Kondensator nach Anspruch 3 mit einem Vanadiumgehalt von 500 bis 10 000 ppm.
15
5. Kondensator nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Anode aus Niob-Metall, Niobsuboxid, Niobnitrid und/oder Nioboxynitrid besteht.
6. Kondensator nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Anode aus einer
20 Niob-Tantal-Legierung besteht.
7. Kondensator nach Anspruch 5, wobei die Anode aus einem Niobkern und einer Suboxidschicht besteht.
- 25 8. Kondensator nach einem der Ansprüche 5 bis 7, wobei die Anode 10 bis 100 000 ppm Vanadium enthält.
9. Kondensator nach Anspruch 8, wobei die Anode 500 bis 10 000 ppm Vanadium enthält.
30

10. Kondensator nach einem der Ansprüche 5 bis 7, wobei die Sperrsicht 10 bis 10 000 ppm Vanadium bezogen auf die gesamte Anodenmasse enthält.

11. Anode auf Basis Niob mit BIAS-unabhängiger Kapazität.

5

12. Anode auf Basis Niob enthaltend 10 bis 100 000 ppm Vanadium.

13. Anode nach Anspruch 11, enthaltend 10 bis 100 000 ppm Vanadium.

10

14. Anode auf Basis Niob und/oder Niob-Verbindungen enthaltend eine Oberflächenbeschichtung aus 10 bis 10 000 ppm Vanadium bezogen auf die Anode.

15. Pulver auf Basis Niob enthaltend 10 bis 100 000 ppm Vanadium.

15

16. Pulver auf Basis Niob enthaltend 500 bis 10 000 ppm Vanadium.

20

17. Verfahren zur Herstellung von Vanadium-haltigen Pulvern auf Basis Niob, dadurch gekennzeichnet, dass Vanadiumpulver, Vanadiumoxid und/oder eine durch Hydrolyse oder thermisch zu Vanadiumoxid zersetzbare Vanadiumverbindung mit einem Niob-Metall-, einem Nioboxid- und/oder Nioboxidhydrat gemischt wird, die Mischung gegebenenfalls getrocknet und calciniert wird und das Mischoxid zum Vanadium-haltigen Niobsuboxid oder Niob-Metall reduziert und gegebenenfalls nitriert wird.

25

18. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Reduktion des Vanadium-haltigen Mischoxids zum Vanadiumhaltigem NbO₂ im Wasserstoffstrom bei einer Temperatur von 1000 bis 1 500°C durchgeführt wird.

30

19. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung des Vanadiumhaltigen Nb₂O₅ bzw. NbO₂ mit, gegebenenfalls ebenfalls Vanadiumhaltigem, Niobpulver zum Vanadiumhaltigen NbO durch Erhitzen im Wasserstoffstrom oder Vakuum auf 900 bis 1 600°C durchgeführt wird.
5
20. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Reduktion des Vanadium-haltigen Nioboxides zum Niobmetall durch Erhitzen in Gegenwart von Magnesiumdampf unter Schutzgas-Atmosphäre durchgeführt wird.
10
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Nitridierung durch Erhitzen des Vanadium-haltigen Niobmetall- bzw. Niobsuboxid-Pulvers in Stickstoff-haltiger Atmosphäre durchgeführt wird.

15

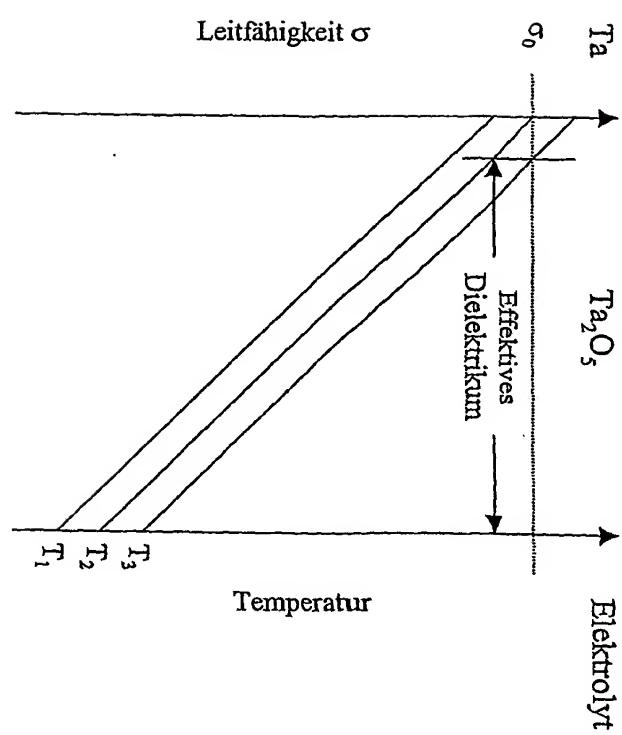


FIG. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/06525

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 H01G9/052

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 H01G B22F C22C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, WPI Data, EPO-Internal, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	-US 3 564 348 A (CHESELDINE DAVID M) 16 February 1971 (1971-02-16) column 2, line 70 - line 72 ---	---1---
A	US 3 710 474 A (KELLY M ET AL) 16 January 1973 (1973-01-16) column 1, line 20 - line 38 ---	1-17
A	US 3 984 208 A (ESCHER BALINT ET AL) 5 October 1976 (1976-10-05) claim 1 ---	1-16
A	DE 26 36 279 B (STANDARD ELEKTRIK LORENZ AG) 8 June 1978 (1978-06-08) claim 1 ---	1,6,12, 13,15,16

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

24 October 2001

Date of mailing of the international search report

31/10/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Goossens, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 01/06525

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 3564348	A	16-02-1971	NONE			
US 3710474	A	16-01-1973	JP	54004886 B		12-03-1979
US 3984208	A	05-10-1976	FR	2218633 A1		13-09-1974
			DE	2405459 A1		29-08-1974
			GB	1467076 A		16-03-1977
			IT	1004907 B		20-07-1976
			NL	7400833 A ,B,		21-08-1974
DE 2636279	B	08-06-1978	DE	2636279 B1		08-06-1978
			BR	7704632 A		16-05-1978
			ES	461531 A1		16-06-1978
			IT	1085251 B		28-05-1985
			JP	53040605 A		13-04-1978
			NL	7708675 A		14-02-1978

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC / EP 01/06525

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 H01G9/052

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestpräzisierung (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 H01G B22F C22C

Recherchierte aber nicht zum Mindestpräzisierung gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

PAJ, WPI Data, EPO-Internal, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 564 348 A (CHESELDINE DAVID M) 16. Februar 1971 (1971-02-16) Spalte 2, Zeile 70 - Zeile 72	1
A	US 3 710 474 A (KELLY M ET AL) 16. Januar 1973 (1973-01-16) Spalte 1, Zeile 20 - Zeile 38	1-17
A	US 3 984 208 A (ESCHER BALINT ET AL) 5. Oktober 1976 (1976-10-05) Anspruch 1	1-16
A	DE 26 36 279 B (STANDARD ELEKTRIK LORENZ AG) 8. Juni 1978 (1978-06-08) Anspruch 1	1,6,12, 13,15,16

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Rechercheberichts

24. Oktober 2001

31/10/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchebehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Goossens, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/LP 01/06525

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 3564348	A	16-02-1971		KEINE		
US 3710474	A	16-01-1973	JP	54004886 B		12-03-1979
US 3984208	A	05-10-1976	FR	2218633 A1		13-09-1974
			DE	2405459 A1		29-08-1974
			GB	1467076 A		16-03-1977
			IT	1004907 B		20-07-1976
			NL	7400833 A ,B,		21-08-1974
DE 2636279	B	08-06-1978	DE	2636279 B1		08-06-1978
			BR	7704632 A		16-05-1978
			ES	461531 A1		16-06-1978
			IT	1085251 B		28-05-1985
			JP	53040605 A		13-04-1978
			NL	7708675 A		14-02-1978